

527,440

PCT

11 MAR 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 12 月 9 日 (09.12.2004)

PCT

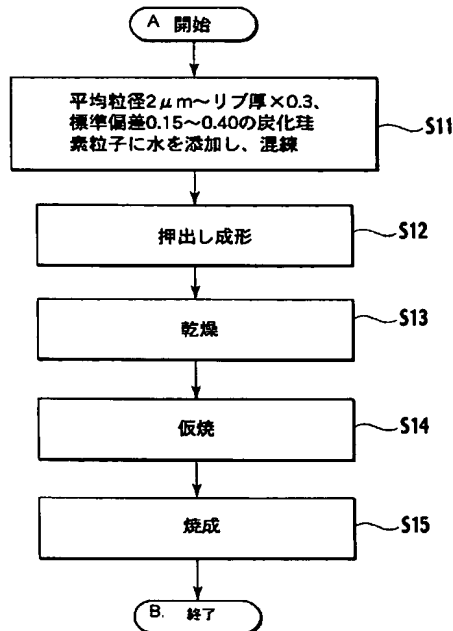
(10) 国際公開番号  
WO 2004/106265 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 35/622, 35/626 4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007257
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-152379 2003 年 5 月 29 日 (29.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 大塚 愛子 (OTSUKA, Aiko) [JP/JP]. 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]. 原田 節 (HARADA, Takashi) [JP/JP].
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第 1 ビル 9 階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE AND SILICON CARBIDE PARTICLES USED FOR PRODUCING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体製造用炭化珪素粒子



(57) Abstract: A method for producing a honeycomb structure is disclosed wherein (1) water is added to silicon carbide particles having an average particle diameter of not less than 2  $\mu\text{m}$  but not more than  $0.23 \times$  the honeycomb rib thickness and a logarithmic standard deviation of the particle size distribution of 0.15-0.40, and the mixture is kneaded to form a kneaded raw material (step S11), (2) a honeycomb green body is formed by extruding the kneaded raw material (step S12), (3) the green body is dried (step S13), (4) the dried green body is calcinated (step S14), and (5) the calcinated body is fired (step S15).

(57) 要約: ハニカム構造体の製造方法であって、(1) 平均粒径が  $2 \mu\text{m}$  以上、ハニカムリブ厚  $\times 0.23$  以下であり、粒度分布の対数標準偏差が 0.15 以上 0.40 以下である炭化珪素粒子に水を添加し、混練して原料混練物とし (ステップ S11)、(2) 原料混練物を押出し成形法によって、押出してハニカム状の押出し成形体とし (ステップ S12)、(3) 押出し成形体を乾燥し (ステップ S13)、仮焼し (ステップ S14)、焼成する (ステップ S15)。

A...START  
 S11...ADDITION OF WATER TO SILICON CARBIDE PARTICLES HAVING AVERAGE PARTICLE DIAMETER OF NOT LESS THAN  $2 \mu\text{m}$  BUT NOT MORE THAN  $0.3 \times$  RIB THICKNESS AND STANDARD DEVIATION OF 0.15-0.40, AND KNEADING  
 S12...EXTRUSION  
 S13...DRYING  
 S14...CALCINATION  
 S15...FIRING  
 B...END

WO 2004/106265 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体製造用炭化珪素粒子技術分野

- [0001] 本発明は、内燃機関、ボイラー等の排ガス中の微粒子を捕集するためのフィルターや、排ガス中の有害物質を浄化する触媒を担持するための触媒担体等として使用されるハニカム構造体の製造方法及びそのようなハニカム構造体製造に用いられる炭化珪素粒子に関する。

### 背景技術

- [0002] 前記のようなフィルターや触媒担体等として使用されるハニカム構造体の製造原料として、耐熱性や化学耐久性において優れた炭化珪素粒子が使用され得るが、一般的にハニカム構造体を成形するときに用いられる方法である押出し成形法によって製造される炭化珪素製ハニカム構造体は製造コストが高い等の問題がある。
- [0003] これらの問題を回避するため、比較的低い焼成温度で焼結させることによって製造コストを抑制する技術がある（例えば、日本国特開2002-356383号公報、参照。）。
- [0004] 炭化珪素製ハニカム構造体が高価になる理由として、原料混練物をダイスに注入し、押出すことによって得られるハニカム構造体のリブに切れや小穴等の欠陥が発生し易く、生産性が低いことがある。
- [0005] また、炭化珪素製ハニカム構造体が高価になる理由として、欠陥発生等の他に炭化珪素原料が高価であることが挙げられる。一般的に用いられる炭化珪素原料は研磨剤用途で、JIS R 6001で規格化されているように粒度分布幅が狭く、炭化珪素原料の製造工程で分級後に多量の規格外原料ができてしまうため、低コスト化が難しいという問題がある。
- [0006] そこで、本発明は、原料混練物の流動性、リブの切れや小穴等の欠陥発生率や気孔率等を好適に維持しつつ、従来は規格外として使用されていなかった原料を使用可能とすることによって、気孔率炭化珪素製ハニカム構造体の製造コストを削減することを目的とする。

### 発明の開示

[0007] 本発明の第1の特徴は、ハニカム構造体の製造方法であって、(1)平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、ハニカムリブ厚 $\times 0.23$ 以下であり、粒度分布の対数標準偏差が $0.15$ 以上 $0.40$ 以下である炭化珪素粒子に水を添加し、混練して原料混練物とし、(2)原料混練物を押出し成形法によって、押出してハニカム状の押出し成形体とし、(3)押出し成形体を乾燥し、仮焼し、焼成することにある。

#### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本実施形態における処理の流れを示すフローチャートである。

[図2]本実施形態において使用される炭化珪素粒子の粒子径( $\mu\text{m}$ )と積算頻度(%)との関係を示す図である。

[図3]本発明の実施形態にかかるミキサー、押出機及び口金部の概略構成を示す斜視図である。

[図4]図3に示す口金部の内部構成を示す斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明の実施形態を図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらの実施の形態に限定されるものではない。

[0010] 図1に示すように、本実施形態においては、まず平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、ハニカムリブ厚 $\times 0.23$ 以下であり、粒度分布の対数標準偏差が $0.15$ 以上 $0.40$ 以下である炭化珪素粒子に水を添加し、混練して原料混練物とし(ステップS11)、次に原料混練物を押出し成形法によって、押出してハニカム状の押出し成形体とし(ステップS12)、次に押出し成形体を乾燥し(ステップS13)、さらに仮焼し(ステップS14)、焼成する(ステップS15)。

##### [0011] (1)原料混練物の調整

まず、炭化珪素粒子に水や有機バインダ等を加えて、混練することによって原料混練物を調整する。

[0012] 炭化珪素粒子は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、ハニカムリブ厚 $\times 0.23$ 以下であり、粒度分布の対数標準偏差が $0.15$ 以上 $0.40$ 以下とする。炭化珪素粒子は1種類の原料である場合もあるし、上記範囲を満たすように、数種類の原料を混合して調整する場合も含まれる。

[0013] 図2に、本実施形態において使用される炭化珪素粒子の粒子径( $\mu\text{m}$ )と積算頻度(%)との関係を、粒子径の対数をx軸、積算頻度をy軸として示す。本実施形態において使用される炭化珪素粒子の粒子径と頻度との関係は対数正規分布であり、粒子径と積算頻度との関係は図2のようになる。図2中、斜線部が対数標準偏差0.15以上0.4以下の領域である。また、図2に示す2つのグラフを構成する各要素の値を表1に示す。

[表1]

SD=0.40		SD=0.15	
粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	積算頻度	粒子径 [ $\mu\text{m}$ ]	積算頻度
1019.5	100.0	1019.5	100.0
890.1	100.0	890.1	100.0
777.1	100.0	777.1	100.0
678.5	100.0	678.5	100.0
592.3	100.0	592.3	100.0
517.2	100.0	517.2	100.0
451.5	100.0	451.5	100.0
394.2	100.0	394.2	100.0
344.2	99.9	344.2	100.0
300.5	99.8	300.5	100.0
262.3	99.5	262.3	100.0
229.0	99.6	229.0	100.0
200.0	99.2	200.0	100.0
174.6	98.0	174.6	100.0
152.4	97.0	152.4	100.0
133.1	95.0	133.1	99.9
116.2	93.0	116.2	99.7
101.4	89.8	101.4	99.2
88.6	86.0	88.6	98.3
77.3	82.0	77.3	96.5
67.5	78.0	67.5	93.4
59.0	72.0	59.0	88.2
51.5	67.0	51.5	80.3
44.9	62.0	44.9	70.6
39.2	57.0	39.2	57.9
34.3	52.0	34.3	42.8
29.9	46.0	29.9	28.2
26.1	41.0	26.1	16.4
22.8	36.0	22.8	8.9
19.9	31.5	19.9	4.8
17.4	7.0	17.4	2.6
15.2	22.0	15.2	1.4
13.2	17.5	13.2	0.7
11.6	13.3	11.6	0.3
10.1	9.5	10.1	0.1
8.8	6.6	8.8	0.0
7.7	4.6	7.7	0.0
6.7	3.3	6.7	0.0
5.9	2.5	5.9	0.0
5.1	1.9	5.1	0.0
4.5	1.6	4.5	0.0
3.9	1.4	3.9	0.0
3.4	1.2	3.4	0.0
3.0	1.0	3.0	0.0
2.6	0.9	2.6	0.0
2.3	0.8	2.3	0.0
2.0	0.7	2.0	0.0
1.7	0.6	1.7	0.0
1.5	0.5	1.5	0.0
1.3	0.4	1.3	0.0
1.2	0.3	1.2	0.0
1.0	0.2	1.0	0.0
0.9	0.2	0.9	0.0
0.8	0.1	0.8	0.0

[0014] 有機バインダには、例えばメチルセルロース系バインダ、エチルセルロース系バインダ、ポリビニルアルコール等が含まれる。

[0015] 原料混練物には、必要に応じてその他の添加物を混合することができる。その他の添加物としては、例えば、炭化珪素粒子の水への分散を促進するための分散剤、気孔を形成するための造孔剤等が挙げられる。分散剤には、例えばエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコールなどが含まれる。造孔剤には、例えばグラファイト、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどが含まれる。

[0016] (2) 押出し成形

次に、原料混練物を押出し成形法によって押出して成形体を得る。混練方法に特に制限は無く、一般的なニーダー、加圧ニーダー、一軸連続押出機、二軸連続混練押出機、真空土練機等の混練機が使用できる。例えば真空土練機で、シリンダー状に成形した後、ラム式押出し成型機でハニカム状に成形する。

[0017] 例えば、図3に示すように、炭化珪素粒子、水等を含む原料がミキサー21によって混練され、押出機22によって口金部23に圧入され、成形体24となって口金部23から押出しされる。

[0018] 図4に示すように、原料混練物は、ミキサー側(図3の左側)から口金部23(図3)の一部であるダイス31に圧入され、徐々に出口側のハニカム構造を形成するスリット32に圧入され、十文字状に広げられる。隣接する原料混練物同士が圧縮合体してリブ33となり、全体で一体のハニカム構造体を得られる。

[0019] (3) 乾燥

次に、成形体を乾燥する。具体的には、例えば成形体に熱風を吹き付けることによって乾燥させる。乾燥法としては、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥からなる群から選ばれる少なくとも1種の乾燥法を用いても良い。迅速な乾燥を行う場合は、熱風乾燥と、マイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥方法が好ましい。

[0020] (4) 仮焼

さらに、前記のようにして得られたハニカム成形体を仮焼することによって仮焼体と

する。仮焼とは、成形体中の有機物(バインダ、分散剤、造孔剤等)を燃焼させて除去する操作を意味する。一般に、バインダの燃焼温度は200℃程度、造孔剤の燃焼温度は300ー900℃程度であるから、仮焼温度は200ー1000℃程度とすれば良い。仮焼時間は特に限定されないが、通常は1ー10時間程度である。

[0021] (5)本焼成

最後に、前記のようにして得られた仮焼体の本焼成することによって多孔質のハニカム構造体を得る。本焼成とは、仮焼体中の骨材粒子原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作である。焼成温度は、1400ー2400℃程度、焼成温度保持時間は、0.5ー5時間程度で、酸化を防止するために非酸化雰囲気であることが好ましい。

[0022] 炭化珪素粒子の平均粒径を2  $\mu$  m以上、ハニカムリブ厚 $\times$ 0.23以下とし、粒度分布の対数標準偏差を0.15以上0.40以下とする理由は以下のとおりである。

[0023] 平均粒径が2  $\mu$  mより小さいと、微粒子が空隙を埋める効果により、焼成して得られるハニカム構造体のリブ33の気孔率が40%未満となり、ハニカム構造体に入力される排気ガスに対する出力される排気ガスの圧力損失が大きくなってしまうため、また高熱容量化してしまうため、好ましくない。

[0024] また、平均粒径がハニカムリブ厚 $\times$ 0.23より大きいと、原料粉体が押出しダイスのスリットに詰まり、押出し成形体のハニカムリブに切れ、小穴等の欠陥が多発してしまうため、好ましくない。

[0025] 平均粒径は、例えば、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過式粒度分布測定装置(例えば、島津製作所製セディグラフ5000ー02型など)により測定した50%粒子径の値とする。

[0026] 対数標準偏差が0.15より小さいと、押出しダイスに注入される混練物の流動性が悪くなり、ハニカムリブに小孔が発生したり、ハニカムリブが欠乏するなどの形状不良が多発してしまうため、好ましくない。

[0027] さらに、対数標準偏差が0.17以上であることが好ましい。対数標準偏差を0.17以上とすることによって、流動性の悪化や形状不良の発生をほとんど回避することができる。



[0028] 対数標準偏差が0.4より大きいと、つまり粒度のばらつきが大きいと、大きな粒子と大きな粒子との隙間に小さな粒子が入り込んでしまい、ハニカムリブの細孔が埋められ、焼成体の気孔率が低下してしまうため、好ましくない。

[0029] 粒度分布の対数標準偏差は、例えば以下のようにして求める。

まず、レーザ回折法、沈降法、電気抵抗法などにより、粒度と各粒度に対する積算頻度を求める。積算頻度が10%から90%の間には80%のデータが含まれ、80%のデータは対数正規分布表によれば平均値を中心として $\pm 1.28\sigma$ の間に含まれる。よって、積算頻度10%に対応する粒径をD10、積算頻度90%に対応する粒径をD90、対数標準偏差をSDとすると、

$$\log(D10) - \log(D90) = 2 \times 1.28 \times SD$$

が成立するので、

$$SD = (\log(D10) - \log(D90)) / (2 \times 1.28)$$

が成立する。

[0030] よって、D90及びD10の測定値から、対数標準偏差SDを算出することができる。

[0031] また、炭化珪素の含有量が50重量%以上であることが好ましい。炭化珪素の含有量が50重量%未満となると、例えば他に含有されている原料が、骨材である炭化珪素同士の結合材として使われる場合には結合材(金属成分やガラス成分)が過剰となり、ハニカム構造体が焼結により過度に収縮し、気孔率低下、平均細孔径縮小などの弊害が生じてしまうからである。他に含有される原料としては、結合材として使われる珪素、粘土、ガラス等が考えられ、また焼結助剤として使われるB、C、Na、K、Al、Si、Ca、Cr、Mn、Fe、Ni、Sr、Y、Zr、Baの少なくともいずれか1種を含む原料が考えられる。

[0032] さらに、ハニカムリブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が5重量%以下であることが好ましい。ハニカムリブ厚(つまり、スリット幅)の半分以上の直径を有する原料粉体の割合が5重量%を超えると、原料粉体がスリットに詰まり、ハニカムリブに切れ、小穴等の欠陥が多発してしまうからである。

## 実施例

[0033] (実施例1)

平均粒径が $2\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.19、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%の炭化珪素粉80重量部に結合材として珪素を20重量部加えたものに対して、有機バインダとしてメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して原料混練物を調整した。

[0034] そして、この原料混練物を後述するセル形状、リブ厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形することによって、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。

[0035] 得られたハニカム成形体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が $35\text{mm} \times 35\text{mm}$ の正方形、長さが $152\text{mm}$ であり、リブの厚さが $203\mu\text{m}$ 、セル密度が300セル/平方インチであった。

[0036] その後、ハニカム成形体を、大気中、約 $550^\circ\text{C}$ で3時間、仮焼し、非酸化雰囲気中、約 $1450^\circ\text{C}$ で2時間、焼成することによって、多孔質ハニカム構造体を得た。

[0037] (実施例2)

炭化珪素粉の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.28、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0.2%であること以外は、実施例1と同様にし、てハニカム構造体を得た。

[0038] (実施例3)

炭化珪素粉の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.40、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が1.5重量%であること以外は、実施例1と同様にし、てハニカム構造体を得た。

[0039] (比較例1)

炭化珪素粉の粒度分布の対数標準偏差が0.45であること以外は、実施例1と同様にし、てハニカム構造体を得た。

[0040] (比較例2)

炭化珪素粉の平均粒径が $1.4\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.32であること以外は、実施例1と同様にし、てハニカム構造体を得た。

[0041] (比較例3)

炭化珪素粉の平均粒径が $50\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.15、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が7.0重量%であること以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0042] (比較例4)

炭化珪素粉の平均粒径が $33\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.12であること以外は、実施例1と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0043] (実施例4)

平均粒径が $35\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.15、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0.3重量%の炭化珪素粉80重量部に結合材として珪素20重量部を加えたものに対して、有機バインダとしてメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して原料混練物を調整した。

[0044] そして、この原料混練物を後述するセル形状、リブ厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形することによって、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。

[0045] 得られたハニカム成形体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が $35\text{mm} \times 35\text{mm}$ の正方形、長さが $152\text{mm}$ であり、リブの厚さが $305\mu\text{m}$ 、セル密度が300セル/平方インチであった。

[0046] その後、ハニカム成形体を、大気中、約 $550^\circ\text{C}$ で3時間、仮焼し、非酸化雰囲気中、約 $1450^\circ\text{C}$ で2時間、焼成することによって、多孔質ハニカム構造体を得た。

[0047] (実施例5)

炭化珪素粉の平均粒径が $60\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.19、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が2.8重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0048] (実施例6)

炭化珪素粉の平均粒径が $70\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.17、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が5.0重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0049] (比較例5)

粒度分布の対数標準偏差が0.12、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0050] (比較例6)

炭化珪素粉の平均粒径が $72\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.17、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が6.5重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0051] (比較例7)

炭化珪素粉の平均粒径が $1.4\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.32、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0052] (比較例8)

炭化珪素粉の平均粒径が $32\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.44、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が4.0重量%であること以外は、実施例4と同様にしてハニカム構造体を得た。

## [0053] (実施例7)

平均粒径が $40\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.25、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が1.6重量%の炭化珪素粉80重量部に結合材として珪素20重量部を加えたものに対して、有機バインダとしてメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して原料混練物を調整した。

[0054] そして、この原料混練物を後述するセル形状、リブ厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形することによって、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。

[0055] 得られたハニカム成形体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が $35\text{mm} \times 35\text{mm}$ の正方形、長さが $254\text{mm}$ であり、リブの厚さが $381\mu\text{m}$ 、セル密度が200セル/平方インチであった。

[0056] その後、ハニカム成形体を、大気中、約 $550^\circ\text{C}$ で3時間、仮焼し、非酸化雰囲気中

、約1450℃で2時間、焼成することによって、多孔質ハニカム構造体を得た。

[0057] (実施例8)

炭化珪素粉の平均粒径が87  $\mu$  m、粒度分布の対数標準偏差が0.15、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が5.0重量%であること以外は、実施例7と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0058] (比較例9)

炭化珪素粉の平均粒径が90  $\mu$  m、粒度分布の対数標準偏差が0.16、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が10.6重量%であること以外は、実施例7と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0059] (比較例10)

炭化珪素粉の平均粒径が65  $\mu$  m、粒度分布の対数標準偏差が0.14、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が5.0重量%であること以外は、実施例7と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0060] (比較例11) 炭化珪素粉の平均粒径が36  $\mu$  m、粒度分布の対数標準偏差が0.43、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が4.5重量%であること以外は、実施例7と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0061] (実施例9)

平均粒径が12  $\mu$  m、粒度分布の対数標準偏差が0.25、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%の炭化珪素粉100重量部に対して、有機バインダとしてメチルセルロース、焼結助剤として酸化鉄、酸化イットリウム、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して原料混練物を調整した。

[0062] そして、この原料混練物を後述するセル形状、リブ厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形することによって、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。

[0063] 得られたハニカム成形体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が35mm×35mmの正方形、長さが254mmであり、リブの厚さが381  $\mu$  m、セル密度が200セル/平方インチであった。

[0064] その後、ハニカム成形体を、大気中、約550℃で3時間、仮焼し、非酸化雰囲気中、約2300℃で2時間、焼成することによって、多孔質ハニカム構造体を得た。

[0065] (比較例12)

炭化珪素粉の平均粒径が90  $\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.16、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が10.6重量%であること以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0066] (比較例13)

炭化珪素粉の平均粒径が65  $\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.14、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が5.0重量%であること以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0067] (比較例14)

炭化珪素粉の平均粒径が36  $\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.43、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が4.5重量%であること以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0068] (比較例15)

炭化珪素粉の平均粒径が1.4  $\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.32、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%であること以外は、実施例9と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0069] (実施例10)

平均粒径が35  $\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差が0.15、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0.3重量%の炭化珪素粉80重量部にガラスフリット20重量部を加えたものに対して、有機バインダとしてメチルセルロース、造孔剤として澱粉、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して原料混練物を調整した。

[0070] そして、この原料混練物を後述するセル形状、リブ厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出し成形することによって、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム成形体を得た。得られたハニカム成形体の全体形状は、端面(セル開口面)形状が35mm×35mmの正方形、長さが

254mmであり、リブの厚さが305  $\mu$ m、セル密度が300セル／平方インチであった。

[0071] その後、ハニカム成形体を、大気中、約550℃で3時間、仮焼し、非酸化雰囲気中、約1450℃で2時間、焼成することによって、多孔質ハニカム構造体を得た。

[0072] (比較例16)

粒度分布の対数標準偏差が0.12、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が0重量%であること以外は、実施例10と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0073] (比較例17)

炭化珪素粉の平均粒径が72  $\mu$ m、粒度分布の対数標準偏差が0.17、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が6.5重量%であること以外は、実施例10と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0074] (比較例18)

炭化珪素粉の平均粒径が32  $\mu$ m、粒度分布の対数標準偏差が0.44、リブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が4.0重量%であること以外は、実施例10と同様にしてハニカム構造体を得た。

[0075] [評価]

前記実施例1～10及び比較例1～19のハニカム成形体の成形性及び多孔質ハニカム構造体の気孔率を評価した。ハニカム成形体の成形性は目視によって、多孔質ハニカム構造体の気孔率は水銀圧入法によって、それぞれ評価し、その結果を表2に示す。なお、あり(1)とは、口金詰まりによる切れ、成形不良の欠陥多発を示し、あり(2)とは、口金内の混練物の流動性不良による小穴、切れ等の欠陥多発を示す。

[表2]

	主原料	ハニカムリブ厚 [μm]	平均粒径 [μm]	平均粒径/ リブ厚	粒度分布 標準偏差 [μm]	リブ厚の半 分以上の 粒子割合 [%]	成形時 口金詰り	欠陥発生	焼成体気 孔率 [%]
実施例 1	炭化珪素80% + 珪素20%	203	2	0.01	0.19	0.0	なし	なし	40
実施例 2		203	10	0.05	0.28	0.2	なし	なし	41
実施例 3		203	20	0.10	0.40	1.5	なし	なし	43
実施例 4		305	35	0.11	0.15	0.3	なし	なし	45
実施例 5		305	60	0.20	0.19	2.8	なし	なし	43
実施例 6		305	70	0.23	0.17	5.0	ほぼなし	なし	42
実施例 7	炭化珪素100%	381	40	0.10	0.25	1.6	なし	なし	43
実施例 8		381	87	0.23	0.15	5.0	ほぼなし	なし	41
実施例 9		381	12	0.03	0.25	0.0	なし	なし	42
実施例 10		305	35	0.11	0.15	0.3	なし	なし	41
比較例 1		203	2	0.01	0.45	0.0	なし	なし	30
比較例 2		203	1.4	0.01	0.32	0.0	なし	なし	31
比較例 3	炭化珪素80% + 珪素20%	203	50	0.25	0.15	7.0	あり	あり(1)	-
比較例 4		203	33	0.16	0.12	0.0	なし	あり(2)	-
比較例 5		305	35	0.11	0.12	0.0	なし	あり(2)	-
比較例 6		305	72	0.24	0.17	6.5	あり	あり(1)	-
比較例 7		305	1.4	0.00	0.32	0.0	なし	なし	31
比較例 8		305	32	0.10	0.44	4.0	なし	なし	33
比較例 9	炭化珪素100%	381	90	0.24	0.381	10.6	あり	あり(1)	-
比較例 10		381	65	0.17	0.14	5.0	なし	あり(2)	-
比較例 11		381	36	0.09	0.43	4.5	なし	なし	34
比較例 12		381	90	0.24	0.16	10.6	あり	あり(1)	-
比較例 13		381	65	0.17	0.14	5.0	なし	あり(2)	-
比較例 14		381	36	0.09	0.43	4.5	なし	なし	34
比較例 15	炭化珪素80% + ガラスフリット20%	381	1.4	0.004	0.32	0.0	なし	なし	30
比較例 16		305	35	0.11	0.12	0.0	なし	あり(2)	-
比較例 17		305	72	0.24	0.17	6.5	あり	あり(1)	-
比較例 18		305	32	0.10	0.44	4.0	なし	なし	32

あり(1): 口金詰まりによる切れ、成形不良の欠陥多発  
あり(2): 口金内の湿煤物の流動性不良による小穴、切れ等の欠陥多発



実施例1〜5及び7、9〜10のハニカム成形体は、いずれも形状不良も口金詰まりも生じなかった。また、実施例6及び8のハニカム成形体は、形状不良を生じず、口金詰まり発生率は1%程度と極少であった。また、実施例1〜10のハニカム構造体は、いずれも気孔率が40%以上であった。

[0077] これに対し、比較例1、2、7、8、11、14、15、18のハニカム構造体は気孔率が30〜34%まで低下してしまった。また、比較例3、6、9、12、17のハニカム構造体は成形時に口金詰りが発生し、切れ不良が多発した。

[0078] また、比較例4、5、10、13、16のハニカム構造体は成形時の口金内の混練物の流動性が悪く、小穴等の欠陥が多発してしまった。

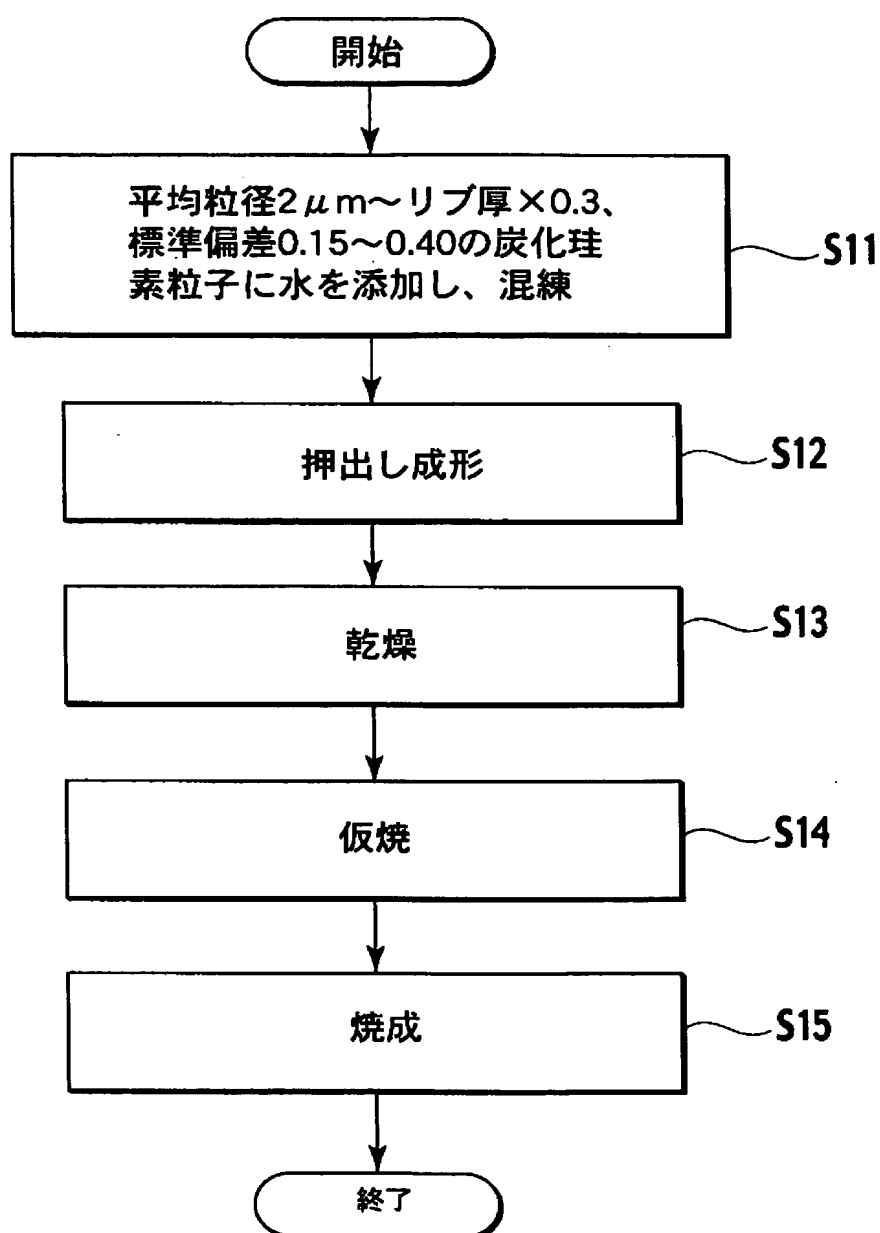
#### 産業上の利用可能性

[0079] 前記の如く、本発明によれば、平均粒径及び粒度分布の対数標準偏差を制御することによって、押出し成形体の形状不良や、ハニカムリブの気孔率の低下などを回避することができる。

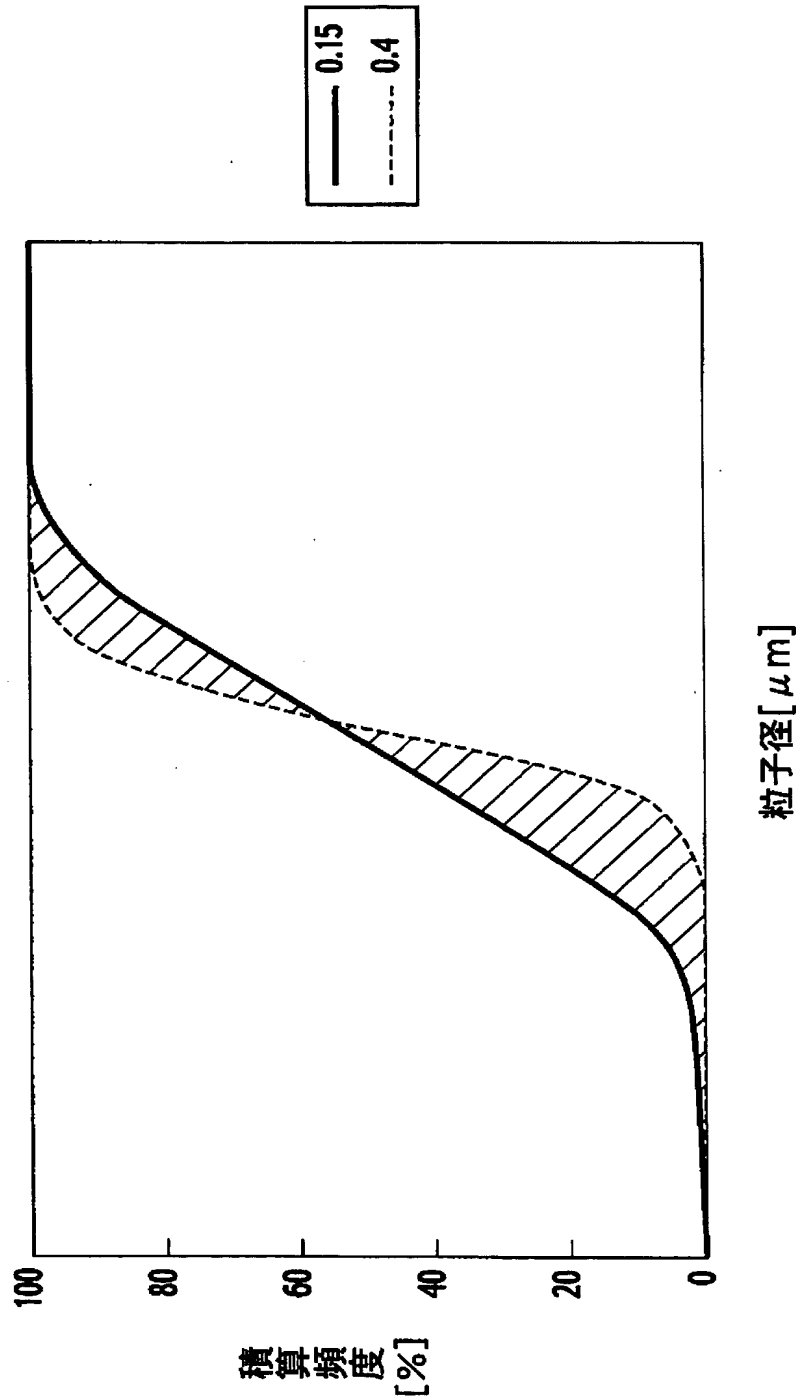
## 請求の範囲

- [1] 平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、ハニカムリブ厚 $\times 0.23$ 以下であり、粒度分布の対数標準偏差が $0.15$ 以上 $0.40$ 以下である炭化珪素粒子に水を添加し、混練して原料混練物とし、
- 前記原料混練物を押出し成形法によって、押出してハニカム状の押出し成形体とし、
- 前記押出し成形体を乾燥し、仮焼し、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
- [2] 前記粒度分布の対数標準偏差が $0.17$ 以上 $0.40$ 以下である請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [3] 前記炭化珪素の含有量が $50$ 重量%以上である請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [4] 前記ハニカムリブ厚の半分以上の粒径を有する粒子の割合が $5$ 重量%以下である請求項1、2又は3のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [5] 押出し成形法によりハニカム構造体を製造するための炭化珪素粒子であって、
- 平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以上、ハニカムリブ厚 $\times 0.23$ 以下であり、粒度分布の対数標準偏差が $0.15$ 以上 $0.40$ 以下であるハニカム構造体製造用炭化珪素粒子。

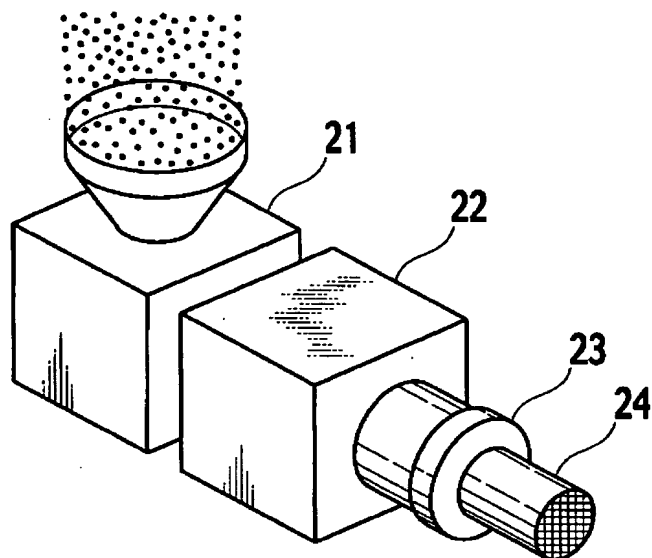
[図1]



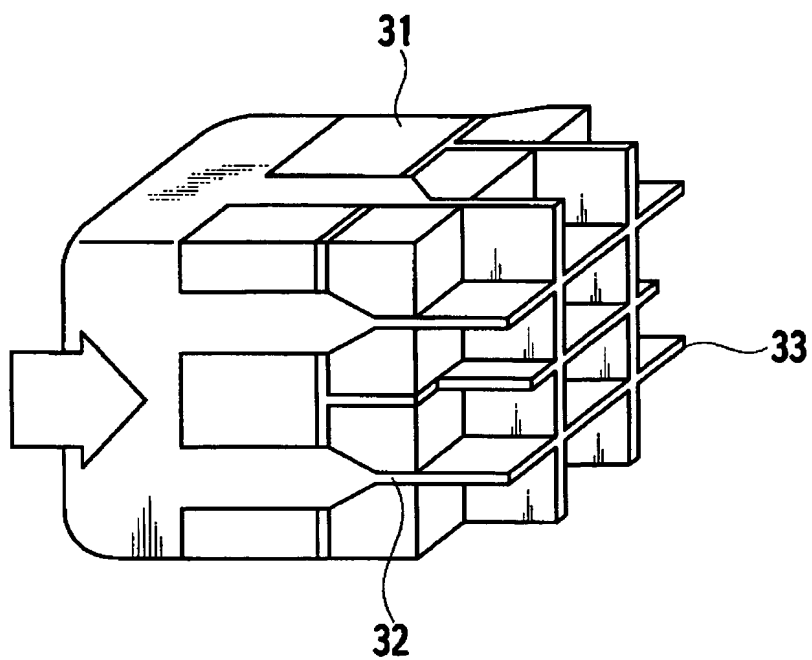
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007257

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/622, C04B35/626

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/622, C04B35/626, C04B35/565-35/577, B28B3/20,  
B01D39/20, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-151579 A (NGK Insulators, Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claim 4; Par. No. [0031] (Family: none)	1-5
Y	JP 2001-261442 A (NGK Insulators, Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Par. No. [0013] (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 July, 2004 (21.07.04)Date of mailing of the international search report  
03 August, 2004 (03.08.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/622, C04B35/626

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B35/622, C04B35/626, C04B35/565-35/577  
B28B3/20, B01D39/20, F01N3/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-151579 A (日本碍子株式会社) 200 1. 06. 05, 請求項4, 【0031】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2001-261442 A (日本碍子株式会社) 200 1. 09. 26, 【0013】 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 07. 2004

国際調査報告の発送日

03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415